

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

EPA

849 289



(51) 国際特許分類6 C08F 8/28, 212/26, 220/34, 226/02, C09D 5/00	A1	(11) 国際公開番号 WO97/09356 (43) 国際公開日 1997年3月13日(13.03.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/02555 (22) 国際出願日 1996年9月6日(06.09.96) (30) 優先権データ 特願平7/256931 1995年9月8日(08.09.95) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ペイント株式会社(NIPPON PAINT CO., LTD.)(JP/JP) 〒531 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 中村 勲(NAKAMURA, Isao)(JP/JP) 〒611 京都府宇治市神明石塚39-60 Kyoto, (JP) 山盛直樹(YAMAMORI, Naoki)(JP/JP) 〒610-03 京都府綴喜郡田辺町大住ヶ丘3-15-13 Kyoto, (JP) (74) 代理人 弁理士 赤岡迪夫, 外(AKAOKA, Michio et al.) 〒541 大阪府大阪市中央区淡路町2丁目1番13号 弘栄ビル Osaka, (JP)		(81) 指定国 CN, JP, KR, NO, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: HYDROLYZABLE RESIN CONTAINING ALDEHYDE BONDED THERETO AND SELF-POLISHING ANTIFOULING PAINT (54) 発明の名称 アルデヒドを結合した加水分解型樹脂および自己研磨型防汚塗料 (57) Abstract A vinyl polymer having a plurality of primary amino groups in the form of Schiff base in the molecule is used as the vehicle resin of a self-polishing antifouling paint. The coating film of an antifouling paint containing this vinyl polymer as the vehicle resin gradually releases the aldehyde which exhibits an antifouling effect from the Schiff base composed of the aldehyde and the primary amino group through hydrolysis with seawater, while the coating film gradually melts away from the surface.		

(57) 要約

自己研磨型防汚塗料のビヒクル樹脂として分子内に複数のシッフ塩基の形の1級アミノ基を有するビニル重合体を使用する。ビヒクル樹脂としてこのビニル重合体を含む防汚塗料の塗膜は、海水中の加水分解によりシッフ塩基として1級アミノ基へ結合した防汚性のアルデヒドを徐々に放出し、同時に塗膜表面から次第に溶解する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LS	レソト	SE	スウェーデン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	イギリス	LT	リトアニア	SI	スロベニア
BB	バルバドス	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SK	スロバキア
BF	ブルキナ・ファソ	GR	ギリシャ	MC	モナコ	SN	セネガル
BG	ブルガリア	HN	ハンガリー	MD	モルドヴァ共和国	SZ	スワジランド
BJ	ベナン	IE	アイルランド	MG	マダガスカル	TD	チャド
BR	ブラジル	IL	イスラエル	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TG	トーゴ
BY	ベラルーシ	IS	アイスランド	ML	マリ	TJ	タジキスタン
CA	カナダ	IT	イタリア	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CC	中央アフリカ共和国	JP	日本	MR	モリタニア	TR	トルコ
CH	スイス	KE	ケニア	MW	モザンビーク	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KR	大韓民国	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	US	アメリカ合衆国
CU	キューバ	PR	プエルトリコ	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	VN	ヴェトナム

明 細 書

アルデヒドを結合した加水分解型樹脂および自己研磨型防汚塗料

本発明の背景

本発明は、防汚塗料のビヒクル樹脂として有用な加水分解型樹脂と、該樹脂を含む防汚塗料組成物に関する。

トリアルキルスズ高分子化合物をビヒクルとする防汚塗料が知られている。この防汚塗料は、防汚剤の溶出量を防汚性を維持する最低レベルに抑え、かつ一定量を長期間にわたり溶出する点ですぐれている。この塗料はビヒクルとして用いるトリアルキルスズ高分子化合物が海水の微アルカリ性雰囲気中で加水分解し、スズ化合物を放出するとともに、ビヒクルが水溶化して塗膜が消耗し、そのため塗膜の凹凸が平滑になり、船舶の海水摩擦抵抗を減らして燃料費の節減に寄与する。

この自己研磨型塗料のビヒクル樹脂は、例えばトリブチルスズ（メタ）アクリレートの共重合体である。しかしながらトリアルキルスズの生態系への影響の懸念から、トリアルキルスズ高分子化合物に代わる自己研磨型防汚塗料用ビヒクル樹脂の開発が望まれている。

これまでに提案された自己研磨型防汚塗料用ビヒクル樹脂の多くは金属化合物またはイオンを放出するものである。最近本発明者らは、ベンズアルデヒドおよびその誘導体のようなアルデヒドのあるものも付着生物に対して防汚効果を有することを発見した。

そこで本発明の目的は、加水分解によって防汚効果を有するアル

デヒドを制御された態様で放出し、他方残った塗膜は水溶化して徐々に消耗する新しいタイプの防汚塗料用ビヒクル樹脂を提供することである。

本発明の開示

有機化学の分野において、１級アミンはアルデヒドと反応してシッフ塩基をつくることは有名である。

本発明は、加水分解可能な形でアルデヒドをビヒクル樹脂へ結合するためこれらの反応を利用する。

本発明は、分子内に複数のシッフ塩基の形の１級アミノ基を含んでいるビニル重合体よりなる防汚塗料用ビヒクル樹脂を提供する。このシッフ塩基の形で１級アミノ基を含んでいるビニル重合体は、１級アミノ基を持っているビニル重合体にアルデヒドを反応させるか、または１級アミノ基含有モノマーにアルデヒドを反応させた後、他の共重合し得るモノマーとの共重合によって製造することができる。

本発明はまた、前記シッフ塩基ビニルポリマーをビヒクル樹脂として含む水中防汚塗料を提供する。

好ましい実施態様の説明

分子内に複数のシッフ塩基の形の１級アミノ基を有するビニル重合体をつくる第１の方法は、対応する１級アミノ基含有ビニル重合体へアルデヒドを反応させることである。１級アミノ基含有ビニル重合体は、アリルアミンまたは２-アミノエチル（メタ）アクリレート例えば塩酸塩を他のモノマーと共重合した後、アルカリ処理によって１級アミノ基を再生することによって製造することができる。本発明者らは、アミノスチレン（*o*-、*m*-および*p*-）をア

ミノ基含有モノマーとして使用することにより、1級アミノ基含有ビニル共重合体を共重合によって直接製造できることを知った。

上に説いた1級アミノモノマーは、ビニル重合体のペンダント基の末端に1級アミノ基を有する共重合体を与えるモノマーの例であるが、単離されたモノマーとしては知られていないビニルアミンを繰り返し単位として含む共重合体、すなわち1級アミノ基が共重合体主鎖へ直結している共重合体も製造することができる。この場合は、モノマーとしてN-ビニルアクリルアミドを使用する。アクリロイル基中の二重結合は相対的に活性が低いため適当な条件下では単官能モノマーのように挙動し、N-アクリロイルアミノペンダント基を有するビニル共重合体を得られる。その後加水分解によってアクリロイル基を脱離し、1級アミノ基を再生する。

他の方法は、アリルアミン、2-アミノエチルメタクリレート、アミノスチレン等の1級アミノモノマーをアルデヒドとの反応によってシッフ塩基へ変換し、シッフ塩基モノマーを共重合してシッフ塩基含有ビニル共重合体を得る方法である。

上記いずれの場合も、共重合し得るモノマーは、アルキルがメチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、t-ブチル、2-エチルヘキシルなどのアルキル(メタ)アクリレート、および/またはスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニルなどの他のモノマーである。2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートのようなヒドロキシル基含有アクリルモノマーの少割合を含んでいてもよい。

ビニル重合体の1級アミノ基とシッフ塩基を形成するアルデヒドは多種類ある。ホルムアルデヒドは強い殺菌作用を持っているアルデヒドとして著名であり、さらにグリオキザール、サクシナルデヒド、グルタルアルデヒドも著名な殺菌作用を有することが知られている。従って一般にこれらのモノマーおよびジアルデヒドを含む脂肪族アルデヒドを選択し得る。本発明者らは、殺菌作用を持たないまたは弱い殺菌作用を持つアルデヒドでも水棲生物の付着に対して防汚作用があることを発見した。ベンズアルデヒドがその典型例であり、さらにp-n-ヘキシルベンズアルデヒド、p-オクチルベンズアルデヒド、p-オレイルベンズアルデヒド、バニリン、ピペロナールのようなベンゼン環上に置換基を有するベンズアルデヒド誘導体およびシンナムアルデヒド等の芳香族アルデヒドも有効である。また、カブロンアルデヒド、カプリルアルデヒド、カプリナルデヒド、ラウリンアルデヒド、ステアリンアルデヒド、オレインアルデヒドなどの炭素数6以上の飽和または不飽和脂肪族アルデヒドも有効である。ベンズアルデヒドおよびその誘導体、炭素数6以上の飽和もしくは不飽和脂肪族モノアルデヒドが取扱い上および防汚活性の持続性の見地から好ましい。

ビニル重合体またはモノマーの1級アミンとアルデヒドとの反応は、副生する水を系外へ除去する条件下で容易に行うことができる。

シッフ塩基の形で1級アミノ基を有するビニル重合体は、2,000~100,000特に5,000~40,000の数平均分子量を有するのが好ましい。これは造膜性と作業性および溶出速度の間に適度のバランスを保つために必要である。重合体はまた、シッ

フ塩基の形の1級アミノ基を0.01~1.5mol/100g、特に0.1~1.0mol/100gの濃度で含むのが好ましい。

先に挙げたアルデヒドは独立の成分として塗料へ添加しても防汚効果がある。その場合アニリンおよびその核置換体のような芳香族1級アミンを同時に独立の成分として加えてもよいし、アルデヒドとの Schiff 塩基の形で加えてもよい。

このようにして得た樹脂は、防汚剤を含む慣用の添加剤を添加して自己研磨型防汚塗料組成物に調製される。

本発明の防汚塗料組成物は、防汚塗料に添加される以下の慣用の成分を含むことができる。

(1) 防汚剤：

銅、亜鉛、ニッケルなどの金属粉末あるいはフレーク；銅、亜鉛などの酸化物、水酸化物、ハロゲン化物その他の塩、特に亜酸化銅およびロダン銅；殺菌性有機化合物、例えばナフテン酸銅、ステアリン酸銅などの金属カルボン酸塩、ジメチルジチオカーバメート、ビスジメチルジチオカルバモイルジメチルジチオカーバメイトなどの金属（Na, K, Zn, Pb, Cu, Fe, Ni, Mg, Se）ジチオカーバメート類；テトラメチルチウラムジサルファイドなどのチウラムジサルファイド類；フタリルサルファチアゾール、サルファエチドール、サルファニリドピリジン、サルフォメトキシ、N, N' -ジメチル-N' -フェニル-N-フルオロジクロロメチルチオスルファミドなどのスルファミド類；グリオジン、フェンチゾール、ポリサイドなどのピロール、イミダゾール類；テラゾール、アステロール、マイロンなどのチオキサン、チオザンソン類；ニカルバジン、3, 4, 5-トリブロモサリチルア

ニリド、N-トリクロロメチルメルカプトフタルイミド、3, 5-ジニトロベンザミド、2, 4, 6-トリクロロマレイミド、N-フルオロジクロロメチルチオフタルイミドなどのイミドおよびアミド類；2-メチルチオ-4-ト-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-s-トリアジン、2, 4, 5, 6-テトラクロロフタロニトリル、N, N'-ジメチルジクロロフェニル尿素、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-(2H)イソチアゾリン、2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛塩、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-メチルスルホニルピリジン、3-ヨード-2-プロピルブチルカーバメート、ジヨードメチルパラトリルスルホンなどの含イオウまたは含ハロゲン有機化合物などの公知の防汚剤、農薬、医薬、殺菌剤がある。

(2) 可塑剤：

ジオクチルフタレート、ジメチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレートなどのフタル酸エステル系可塑剤；アジピン酸ジイソブチル、セバシン酸ジブチルなどの脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤；ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールアルキルエステルなどのグリコールエステル系可塑剤；トリクレジルリン酸、トリクロロエチルリン酸などのリン酸エステル系可塑剤；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸オクチルなどのエポキシ系可塑剤；ジオクチル錫ラウリレート、ジブチル錫ラウリレートなどの有機錫系可塑剤；その他トリメリット酸トリオクチル、トリアセチレンなどがある。

(3) 塗膜消耗調整剤：

塩素化パラフィン、ポリビニルエーテル、ポリプロピレンセバケー

ト、部分水添ターフェニル、ポリ酢酸ビニル、ポリ（メタ）アクリル酸アルキルエステル、ポリエーテルポリオール、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル、シリコンオイル、ワックス、ワセリン、流動パラフィンなどがある。

（４）顔料：

沈降性硫酸バリウム、タルク、クレー、白亜、シリカホワイト、アルミナホワイト、ベントナイトなどの体質顔料；酸化チタン、酸化ジルコン、塩基性硫酸鉛、酸化錫、カーボンプラック、黒鉛、ベンガラ、クロームイエロー、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルー、キナクリドンなどの着色顔料がある。

（５）溶剤：

トルエン、キシレン、エチルベンゼン、シクロペンタン、オクタン、ペプタン、シクロヘキサン、ホワイトスピリットなどの炭化水素類；ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテル類；酢酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸ベンジル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどのエステル類；エチルイソブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；n-ブタノール、プロピルアルコールなどのアルコール類などがある。

（６）その他の添加剤：

ロジン、フタル酸モノブチル、コハク酸モノオクチルなどの有機-

塩基酸、樟脳、ヒマシ油などがある。

本発明の組成物は塗料製造技術分野において、それ自体公知の方法により、調整することができる。調合に際しては公知の機械、例えばボールミル、ペブルミル、ロールミル、サンドグラインドミルなどを使用できる。

本発明の防汚塗料は、船舶、漁網、海洋構築物などの防汚塗料として用いられた場合、塗膜あるいはフィルムが海水などのアルカリ雰囲気において徐々に加水分解され、溶出する。しかもアルカリ雰囲気中で加水分解された時、樹脂が小さなセグメントに分解され一気に溶出するのではなく、側鎖部に親水基が生成され、その濃度がある臨界値に達して初めて溶出してゆく形式をとる。従って船底塗料用ビヒクルとして用いた場合、防汚期間を長期にわたり制御しうる特徴をもつ極めて良好な性状の塗膜を与えることができる。従って本発明の防汚塗料は船舶例えばタンカー、フェリー、漁船、鋼鉄船、木船、FRP船など、海中構築物、魚網、導水管などに有用である。

以下の製造例、実施例および比較例において「部」および「%」は重量基準による。

ビヒクル樹脂の製造

製造例 1

攪拌機、窒素導入管および滴下ロートを備えたフラスコにキシレン 95 部を加え、80℃に保つ。これへ p-アミノスチレン 36 部、メチルメタクリレート 42 部、n-ブチルメタクリレート 22 部、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 1.5 部の混液を 4 時間にわたって滴下し、30 分後 n-ブタノール 5 部、2, 2'-アゾ

ビスイソブチロニトリル 0.3 部の溶液を 30 分間で滴下し、滴下後同温度に 90 分間保ってワニス A を得た。1 級アミノ基濃度 0.15 mol / 100 g

製造例 2

製造例 1 と同様なフラスコにキシレン 9.8 部を加え、0 °C に保つ。これへ p - アミノスチレン 3.6 部と p - オクチルベンズアルデヒド 6.6 部を加えて 2 時間保ち、40 °C まで加温し 2 時間保った。次に約 250 Pa の減圧下で生成水を除去し、4 - (4 - オクチルベンジリデン) イミノスチレンを含むモノマー溶液 A を得た。

製造例 3

製造例 1 と同様なフラスコにキシレン 9.5 部を加え、100 °C に保つ。これへモノマー溶液 A 4.5 部、メチルメタクリレート 5.5 部、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル 1.3 部の混液を 4 時間にわたって滴下し、30 分後キシレン 5 部、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル 0.2 部の溶液を 30 分間で滴下し、滴下後同温度に 90 分間保ってワニス C を得た。

製造例 4

製造例 1 と同様でフラスコにキシレン 9.5 部を加え、100 °C に保つ。これへモノマー溶液 A 5.5 部、メチルメタクリレート 3.5 部、スチレン 5 部、酢酸ビニル 5 部、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル 1.3 部の混液を 4 時間にわたって滴下し、30 分後キシレン 5 部、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル 0.2 部の溶液を 30 分間で滴下し、滴下後同温度に 90 分間保ってワニス D を得た。

製造例 5

製造例 1 と同様なフラスコにキシレン 95 部を加え、これへ N-ビニルアクリルアミド 35 部、メチルメタクリレート 45 部、スチレン 20 部、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 1.3 部の混液を 4 時間にわたって滴下し、30 分後キシレン 5 部、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.2 部の溶液を 30 分間で滴下し、滴下後同温度に 90 分間保った。次にこれへ 1N 水酸化カリウム溶液 500 部を加え、室温で 2 時間攪拌し、水相を傾斜し、さらに脱イオン水で 2 回洗浄した。これを約 150 Pa の減圧下でキシレン 20 部と共に残存する水を共沸によって除去し、ワニス B を得た。
1 級アミノ基濃度 0.25 mol / 100 g

製造例 6

攪拌機、窒素導入管およびデカンターを備えたフラスコにワニス A 100 部、p-ヘキシルベンズアルデヒド 30 部を加え、約 130 °C の還流温度で副生する水を留去しながら 3 時間反応を行い、ワニス E を得た。

製造例 7

製造例 6 と同様なフラスコにワニス B 100 部、ベンズアルデヒド 26 部を加え、約 130 °C の還流温度で副生する水を留去しながら 3 時間反応を行い、ワニス F を得た。

製造例 8

製造例 6 と同様なフラスコにワニス B 100 部、バニリン 38 部を加え、約 130 °C の還流温度で副生する水を留去しながら 3 時間反応を行い、ワニス G を得た。

製造例 9

製造例 6 と同様なフラスコにワニス B 100 部、p-オレイルベ

ンズアルデヒド 90 部を加え、約 130℃の還流温度で副生する水を留去しながら 3 時間反応を行い、ワニス H を得た。

製造例 10

製造例 6 と同様なフラスコにワニス B 100 部、オレインアルデヒド 70 部を加え、約 130℃の還流温度で副生する水を留去しながら 3 時間反応を行い、ワニス I を得た。

製造例 11

製造例 1 と同様な装置を用い、キシレン 70 部、n-ブタノール 20 部を加え 100℃に加熱した。この溶液中にメタクリル酸アミノエチル 75 部、メタクリル酸メチル 25 部、アゾビスイソブチロニトリル 2 部の混合溶液を 3 時間にわたり滴下した。滴下終了 30 分後にアゾビスイソブチロニトリル 0.3 部、キシレン 5 部を加え 2 時間保温した。この溶液中にピペロナール 85 部を加え、デカンターを備えた装置で環流下で生成する水を除去し、ワニス J を得た。

塗料の製造

実施例 1～20 および比較例 1～4

表 1 および表 2 の配合に従って各成分をディスパーで分散し、塗料化した。

(以下余白)

表 1

成 分 (重量部)	実 施 例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ワニスC	75								
ワニスD		80		65					
ワニスE			70		65				
ワニスF									
ワニスG						70	80		
ワニスH								65	
ワニスI									65
銅フタロジニン			7			7	8		7
ベンガラ					8			8	
酸化チタン			3				2	2	
タルク					8	3			
カブリアルデヒド						12			
ベンジルチンニリン					12				
オクチルアクリン				25				10	15
コロイダルシリカ	4	4	3		4	4	3	4	4
n-ブタノール	4	4	3	4	3	4	4	4	4
キシレン	17	12	14	6			3	9	5

表 1 (続き)

成分 (重量部)	実施例										
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
ワニスC		40	35								
ワニスD											
ワニスE											
ワニスF				45	30	40	55	35	50		35
ワニスG											
ワニスH											
ワニスI											
ワニスJ	45	8	7	8				35	7	30	
銅フタロシアニン											
ベンガラ	25	7	5	5	7			6			
酸化チタン	10						5			5	5
亜酸化銅			15		20	8	20	25	7	25	15
亜鉛華			5		5	5	5	5	5	3	15
タルク		5	2	5	5	3			3	2	5
2,4,6-トリクロロフェニルレイシド											
ジエーデメチルパラトリメチルホキシ											
2-ピリジンチオール-6-1-ルチンジ亜鉛				3			3	3	3		
N,N'-ジメチルジクロロフェニル尿素							6		2		
カプリルアルコール			8					5			2
オクチルアルコール											
ベンジルアルコール				5	10				4		
ジメチルアクリレート		5	5	5				5	4	3	5
コイタールシカ	5	3	4	4	4		3	3	4	3	3
n-ブタノール	5	3	4	3	5		3	3	4	3	3
キシレン	10	14	10	12	7	8		5	14	26	12

表 2

成 分 (重量部)	比較例			
	1	2	3	4
塩化ゴム	40	25	15	
トリブチルスズ-マクリル酸メチル 共重合体 (55:45, キシレン50% 溶液)				40
酸化チタン		5	5	5
亜酸化銅		15	20	15
亜鉛華		5	5	5
タルク				5
WWロジン		5	15	
ジオクチルフタレート		5	3	5
コロイダルシリカ	3	3	4	3
n-ブタノール	2	3	3	3
キシレン	55	34	30	19

実施例 21 ~ 28

ワニスC ~ Jをそのまま塗料として用いた。

防汚性試験

サンドブラスト処理した 9×28 cm の鋼板にあらかじめタールエポキシ塗料を塗布して防錆処理してある塗板に、実施例 1 ~ 20 および比較例の塗料を乾燥膜厚約 $150 \mu\text{m}$ となるように塗布して試験板を作成した。

実施例 21 ~ 28 の塗料 (ワニスC ~ J) は 9×28 cm のポリ塩化ビニル樹脂板に乾燥膜厚約 $100 \mu\text{m}$ となるように塗布して試

験板を作成した。

これらの試験板を岡山県玉野市日本ペイント株式会社臨海研究所において海中に浸漬し、経時における防汚性を生物の付着した面積（％）によって評価した。結果を表 3 に示す。

（以下余白）

表 3

(防汚性試験結果)

実施例	浸 漬 期 間 (単位: 月)							
	1カ月	3カ月	6カ月	12カ月	18カ月	24カ月	30カ月	36カ月
1	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0	0	0	0
8	0	0	0	0	0	0	0	0
9	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0	0
11	0	0	0	0	0	0	0	0
12	0	0	0	0	0	0	0	5
13	0	0	0	0	0	0	0	0
14	0	0	0	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0	0	0	0
16	0	0	0	0	0	0	0	0
17	0	0	0	0	0	0	0	0
18	0	0	0	0	0	0	0	0
19	0	0	0	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0	0	0	0
21	0	0	0	0	0	0	0	0
22	0	0	0	0	0	0	0	5
23	0	0	0	0	0	0	0	0
24	0	0	0	0	0	0	0	0
25	0	0	0	0	0	0	0	0
26	0	0	0	0	0	0	0	0
27	0	0	0	0	0	0	0	5
28	0	0	0	0	0	0	0	0
比較例								
1	30	100	100	100	100	100	100	100
2	0	5	30	70	100	100	100	100
3	0	10	40	80	100	100	100	100
4	0	0	0	0	0	0	0	0

塗膜消耗度試験

実施例および比較例の塗料を直径 35 cm のアクリル樹脂円板に乾燥膜厚約 100 μ m となるように塗布し、海水中（水温 18 ～ 23 $^{\circ}$ C）で周速 25 ノットで 12 ヶ月間連続回転し、経時における初期膜厚との差を塗膜の消耗度として測定した。結果を表 4 に示す。

（以下余白）

表 4

(塗膜消耗度試験結果)

実施例	消耗膜厚 (μm)			
	1ヵ月	3ヵ月	6ヵ月	12ヵ月
1	12	26	42	68
2	10	22	34	50
3	12	24	40	64
4	15	23	42	61
5	14	22	41	75
6	12	24	38	61
7	13	20	32	52
8	11	22	34	55
9	11	20	32	50
10	14	24	45	67
11	11	21	36	58
12	5	12	21	34
13	13	22	36	54
14	11	19	28	44
15	13	24	42	51
16	8	13	23	34
17	12	20	32	51
18	9	16	27	43
19	12	19	33	52
20	12	18	34	48
21	7	14	21	32
22	8	11	18	26
23	< 5	6	8	14
24	6	9	11	16
25	7	10	14	22
26	8	10	14	21
27	6	7	10	16
28	7	11	13	19
比較例				
1	< 5	< 5	< 5	< 5
2	< 5	< 5	< 5	< 5
3	5	20	溶出	
4	12	22	33	69

考 察

本発明の防汚塗料用樹脂および防汚塗料は、防汚性と自己研磨性において、有機スズポリマーを使った比較例 4 の自己研磨型防汚塗料に匹敵する性能を発揮した。

請 求 の 範 囲

1. 分子内に複数のシッフ塩基の形の１級アミノ基を持っているビニル重合体よりなる防汚塗料用ビヒクル樹脂。
2. １級アミノ基とシッフ塩基を形成するアルデヒドは芳香族アルデヒドである請求項１のビヒクル樹脂。
3. 芳香族アルデヒドはベンズアルデヒド、*p*-*n*-ヘキシルベンズアルデヒド、*p*-オクチルベンズアルデヒド、*p*-オレイルベンズアルデヒド、バニリン、ピペロナルまたはシンナムアルデヒドである請求項２のビヒクル樹脂。
4. １級アミノ基とシッフ塩基を形成するアルデヒドは炭素数６以上の脂肪族アルデヒドである請求項１のビヒクル樹脂。
5. 脂肪族アルデヒドはカブロンアルデヒド、カプリルアルデヒド、ラウリンアルデヒド、ステアリンアルデヒドまたはオレインアルデヒドである請求項４のビヒクル樹脂。
6. 前記シッフ塩基の形の１級アミノ基を持っているビニル重合体は、対応する１級アミノ基含有ビニル重合体とアルデヒドとの反応によって製造される請求項１のビヒクル樹脂。
7. １級アミノ基含有ビニル重合体はビニルアミン、アリルアミン、２-アミノエチル（メタ）クリレートまたはアミノスチレンを繰り返し単位として含んでいるビニル共重合体である請求項６のビヒクル樹脂。
8. 前記シッフ塩基の形の１級アミノ基を持っているビニル重合体は、１級アミノ基を有するモノマーのシッフ塩基とそれと共重合し得るビニルモノマーとの共重合体である請求項１のビヒクル樹脂。

脂。

9. 1級アミノ基を持っているモノマーはアリルアミン、2-アミノエチル(メタ)アクリレートまたはアミノスチレンである請求項8のビヒクル樹脂。
10. シッフ塩基の形の1級アミノ基を持っているビニル共重合体は2,000ないし100,000の数平均分子量を持っている請求項1のビヒクル樹脂。
11. シッフ塩基の形の1級アミノ基を持っているビニル共重合体は、シッフ塩基濃度0.01ないし1.5mol/100gを持っている請求項1のビヒクル樹脂。
12. 請求項1ないし11のビヒクル樹脂と、少なくとも1種の防汚剤と、有機溶剤を含んでいる自己研磨型防汚塗料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/02555

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08F8/28, 212/26, 220/34, 226/02, C09D5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08F8/00, 8/28, 12/00, 12/26, 212/00, 212/26, 20/00, 220/34, 220/00, 220/34, 26/00-26/04, 226/00-226/04, C09D5/00, 125/18, 133/24, 139/00-139/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 63-023906, A (Mishima Seishi K.K.), February 1, 1988 (01. 02. 88), Claim (Family: none)	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

November 21, 1996 (21. 11. 96)

Date of mailing of the international search report

December 3, 1996 (03. 12. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C08F8/28, 212/26, 220/34, 226/02, C09D5/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C08F8/00, 8/28, 12/00, 12/26, 212/00, 212/26, 20/00, 220/34, 220/00, 220/34, 26/00~26/04, 226/00~226/04, C09D5/00, 125/18, 133/24, 139/00~139/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 63-023906, A (三島製紙株式会社) 01. 2月. 1988 (01. 02. 88), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 11. 96

国際調査報告の発送日

03.12.96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤井 彰

印

4 J

7442

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

